

长白山野杜鹃花精油化学成分的研究

许鹏翔^{1,2}, 贾卫民¹, 毕良武¹, 刘先章³, 赵玉芬²

(1. 福建厦门涌泉集团公司博士后科研工作站, 福建 厦门 361023;

2. 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005;

3. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 文中采用 GC/MS 法, 研究了具有显著祛除青春痘效果的长白山野杜鹃花精油的化学成分. 鉴定出 47 种化合物, 测定了各化合物的相对含量, 其中主要成分为对伞花烃(23.47%)、异土荆芥油素(18.88%)、桉烯(9.88%) 和 α -松油烯(7.61%). 在杜鹃花精油中首次检出的土荆芥油素和异土荆芥油素则可能是其药效的主要成分.

关键词: 杜鹃; 精油; 气相色谱-质谱

中图分类号: O656

文献标识码: A

杜鹃(*Rhododendron* Spp.) 是珍贵芳香植物之一^[1], 其精油是名贵的香料, 广泛应用于化妆品、食品及饮料等领域. 长白山山势崔巍、地域辽阔, 自然条件十分复杂, 有着丰富的野生杜鹃花资源^[2]. 最近, 由大连瑞芳生化有限公司推出了一种采自吉林长白山高海拔地域野生杜鹃花的精油, 该精油祛除青春痘的效果十分显著, 在韩国、日本等市场上非常畅销, 但有关其化学成分的研究尚未见有文献报道. 我们采用气相色谱-质谱联用法对长白山野杜鹃花精油的化学成分进行了研究.

1 实验部分

1.1 样品

精制野杜鹃花精油由大连瑞芳生化有限公司提供, 采用水蒸气蒸馏法提取, 为气味芳香怡人的淡黄色液体.

1.2 仪器和实验条件

气质联用(GC/MS) 仪由 Varian 的 Saturn 2000R 3800 气相色谱、Saturn 2000 质谱检测器和 CP-Sil8 CB 石英毛细管柱(0.25 mm \times 30 m \times 0.25 μ m) 组成.

色谱条件: 进样器温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 柱温 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min, 以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 后保持 2 min, 再以 4

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 15 min; 载气为氦气, 流速 0.5 mL/min; 进样量 0.1 μL ; 分流比 50:1.

质谱条件: EI-MS, 离子阱温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$, 倍增器 $V = 1\ 600\ \text{V}$, 发射电流 $I = 15\ \mu\text{A}$, 扫描范围 40~650 m/z .

1 结果与讨论

获得的质谱数据直接由该机的 NIST 和 WILEY 谱库数据系统进行检索, 然后对照标准谱图进行鉴定. 各组分的相对含量由色谱数据处理机根据色谱图按峰面积归一化法计算. 总离子流色谱图见图 1, 组分分析结果见表 1.

在本实验条件下, 从精制野杜鹃花精油中共分出了 54 个组分, 所得组分质谱图经计算机检索并参照标准谱图和质谱的裂解规律, 鉴定出了其中的 47 个化合物, 其含量占精油成分总含量的 98.45%, 其中含量在 1% 以上的组分有 13 个.

根据气质联用分析结果, 鉴定出烯烃化合物 23 种, 其中单萜烯烃化合物 18 种, 占总组分的 56.84%; 倍半萜烯烃化合物 5 种, 占总组分的 2.06%. 可以看出, 占总组分 58.90% 的烯烃是精制野杜鹃花精油的主要成分, 远低于兴安杜鹃花精油 81.26%^[1] 和四川浅黄杜鹃花精油 94.92%^[3] 的含量, 但又远高于四川凉山杜鹃花精油 32.53% 的含量^[4]. 特别是兴安杜鹃花精油中含量分别达到 24.29%

收稿日期: 2002-07-11

作者简介: 许鹏翔(1974-), 男, 博士.

表 1 精制野杜鹃花精油分析结果
Tab. 1 Analytical result of the essential oil

峰序号	化合物名称		<i>t</i> _{RT} / min	分子式	分子量	含量 / %
1	α-侧柏烯	α-Thujene	7.019	C ₁₀ H ₁₆	136	0.50
2	α-蒎烯	α-Pinene	7.227	C ₁₀ H ₁₆	136	2.66
3	莰烯	Camphene	7.652	C ₁₀ H ₁₆	136	1.59H ₁₄
4	桉烯	Sabinene	8.165	C ₁₀ H ₁₆	136	9.88
5	β-蒎烯	β-Pinene	8.313	C ₁₀ H ₁₆	136	2.28
6	β-月桂烯	β-Myrcene	8.490	C ₁₀ H ₁₆	136	0.22
7	α-水芹烯	α-Phellandrene	8.951	C ₁₀ H ₁₆		
8	α-松油烯	α-Terpinene	9.191	C ₁₀ H ₁₆	136	7.61
9	对伞花烃	p-Cymene	9.390	C ₁₀ H ₁₄	134	23.47
10	柠烯	Limonene	9.480	C ₁₀ H ₁₆	136	0.85
11	3-萜烯	3-Carene	9.546	C ₁₀ H ₁₆	136	1.56
12	罗勒烯	Ocimene	9.803	C ₁₀ H ₁₆	136	0.54
13	γ-松油烯	γ-Terpinene	10.126	C ₁₀ H ₁₆	136	2.88
14	顺-水合桉烯	Cis-Sabinene hydrate	10.455	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.20
15	α-异松油烯	α-Terpinolene	10.732	C ₁₀ H ₁₆	136	0.57
16	对异丙烯基甲苯	p-Cymenene	10.871	C ₁₀ H ₁₂	132	0.28
17	冰片烯	Bornylene	11.583	C ₁₀ HC ₉ H ₁₆	136	0.81
18	2-丙基环己酮	2-Propylcyclohexanone	11.795	C ₉ H ₁₆ O	140	0.94
19	松香芹醇	Pino-carveol	12.026	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.65
20	1-(2-乙基-1,3-二甲基-环戊-2-烯-2-基-乙酮)	1-(2-Ethyl-1,3-dimethyl-cyclopent-2-enyl)-ethanone	12.165	C ₁₁ H ₁₈ O	166	0.66
21	薄荷烯	Menthene	12.396	C ₁₀ H ₁₈	138	0.39
22	4-松油醇	4-Terpineol	12.770	C ₁₀ H ₁₈ O	154	3.08
23	α-侧柏醛	α-Thujenal	12.850	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.33
24	对伞花烃醇	p-Cymene-8-ol	12.901	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.77
25	α-松油醇	α-Terpineol	13.057	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.15
26	桃金娘烯醛	Mytenal	13.130	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.74
27	二氢香芹酮	Dihydrocarvone	13.628	C ₁₀ H ₁₆ O	152	0.43
28	龙脑	Borneol	13.881	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.13
29	土荆芥油素	Ascaridole	13.961	C ₁₀ H ₁₆ O ₂		
30	胡椒酮醚	Piperitone oxide	14.185	C ₁₀ H ₁₆ O ₂		
31	3,4-环氧孟酮-2	p-Menthane-2-one, 3,4-epoxy	14.255	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	1.85
32	2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇	Dimethylhexynediol	14.604	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.53
33	乙酸冰片酯	Bornyl acetate	14.688	C ₁₂ H ₂₀ O ₂		
34	香芹酚	Carvacrol	14.980	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.29
35	异土荆芥油素	Isö-Ascaridole	15.167	C ₁₀ H ₁₆ O ₂		
36	乙酸香茅酯	Citronellyl acetate	15.680	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.38
37	乙酸橙花酯	Neryl acetate	16.179	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	0.44
38	甲酸香叶酯	Geranyl formate	16.256	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	0.20
39	α-古芸香烯	α-Gumulene	16.864	C ₁₅ H ₂₄	204	0.54

续表 1

峰序号	化合物名称		t_{R}/min	分子式	分子量	含量 / %
40	α -石竹烯	α -Caryophyllene	17.121	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.19
41	α -蛇麻烯	α -Humulene	17.831	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.53
42	别香树烯	All α -Aromadendrene	17.933	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.64
43	δ -杜松烯	δ -Cadinene	19.098	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	204	0.16
44	喇叭茶醇	Palustrol	20.460	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	0.38
45	邻苯二甲酸二乙酯	Dithylphalate	20.759	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222	0.47
46	蓝桉醇	Globulol	21.308	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	222	0.13
47	马兜铃酮	Aristolone	24.915	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$	218	0.10

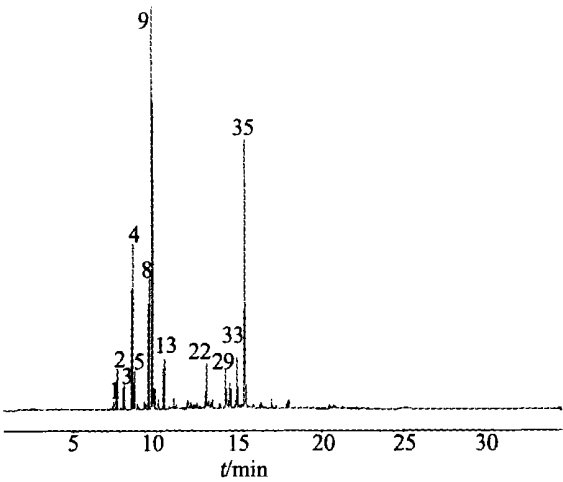


图 1 精油的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC chromatograph of essential oil

图的相似度为 947, 故把它定性为异土荆芥油素. 含量为 3.523% 的 29# 色谱峰的质谱数据为: 41(49), 43(100), 55(24), 69(18), 71(18), 79(15), 82(14), 85(10), 93(40), 95(12), 97(43), 107(13), 109(13), 121(54), 136(45), 与谱库中土荆芥油素标准质谱图的相似度为 953, 故把它定性为土荆芥油素. 首次在杜鹃花精油中检出的土荆芥油素和异土荆芥油素, 均为传统中药的有效成分^[5], 很可能是该精油药效的主要成分. (说明: 相似度为化合物质谱图与标准质谱图吻合的程度, 是衡量质谱定性准确度的指标, 其理想极限值为 1 000. 该数值越大, 质谱定性准确度越高. 但由于质谱分析的实验条件与做标准质谱图的条件难以完全一致, 故相似度一般小于理想极限值.)

另外还有几种化合物尚未鉴定出来, 它们占总组分的 1.50% 左右, 有待于进一步研究.

和 12.28% 的顺、反- α 金合欢烯和 α -甜没药烯则未能在精制野杜鹃花精油中检出.

精制野杜鹃花精油中, α -侧柏烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、苈烯、桉烯、4-松油醇、龙脑、 α -石竹烯和别香树烯等, 已在其它杜鹃花精油中发现^[1, 3, 4], 而 3, 4-环氧孟酮-2、邻苯二甲酸二乙酯、喇叭茶醇、胡椒酮醚、土荆芥油素和异土荆芥油素等则首次在国内杜鹃花精油中被检出. 不同的品种起源, 不同的土壤、日照和气温的变化造成了杜鹃花精油成分上的差异.

含量为 18.879% 的 35# 色谱峰的质谱数据为: 41(60), 43(100), 55(29), 60(12), 69(30), 71(20), 79(13), 82(16), 85(11), 93(9), 95(11), 97(39), 107(10), 125(10), 与谱库中异土荆芥油素标准质谱

参考文献:

[1] 辛柏福, 尹贻东, 谭振平. 兴安杜鹃花精油化学成分研究[J]. 黑龙江大学学报(自然科学版), 1996, 13(3): 93-95.

[2] 周繇. 长白山的野生杜鹃[J]. 植物杂志, 2001, 2: 1.

[3] 蒲自连, 梁健. 淡黄杜鹃植物挥发油化学成分的研究[J]. 应用与环境生物学报, 1999, 5(4): 371-373.

[4] 李红霞, 董晓楠, 丁明玉. 四川凉山杜鹃挥发油成分的同时蒸馏萃取与 GC/MS 分析[J]. 药物分析杂志, 2000, 20(2): 78-81.

[5] 朱亮锋, 陆碧瑶, 李毓敬, 等. 芳香植物及其化学成分[M]. 海南: 海南人民出版社, 1988.

Studies on Chemical Components of Essential Oil
from *Rhododendron* Spp. in Changbaishan

XU Peng-xiang^{1,2}, JIA Wei-min¹, BI Liang-wu¹,
LIU Xian-zhang³, ZHAO Yu-fen²

(1. Postdoctoral Research Program of Yongquan Group Co. Ltd. , Xiamen 361023, China;
2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
3. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;)

Abstract: The essential oil of *Rhododendron* Spp. in Changbaishan was analyzed by GC/MS. Forty-seven components were identified and their relative contents were determined. The main components were: p -Cymene; Isoascaridole; Sabinene and α -Terpinene. Ascaridole and isoascaridole, which was first detected in *Rhododendron* Spp. oil, and may be the effective ingredients for the medicine.

Key words: *Rhododendron* Spp. ; essential oil; GC/MS

• 简 讯 •

2002 年度厦门大学获专利权项目一览表

序号	专利类型	发 明 创 造 名 称	系别	发 明 人
01	发明	便携式涂 / 金属耐蚀性快速测试系统	化学	林昌健
02	发明	细菌还原法制备负载型金催化剂	化学	傅锦坤, 翁绳周, 姚炳新, 刘月英, 付金印等
03	发明	高光学纯联萘二酚单孟基碳酸酯及其制造方法	化学	陈安齐, 陈明德
04	发明	一种海洋细菌胞外多糖的生产工艺及其用途	生物	苏文金, 郑忠辉, 黄耀坚
05	发明	用莫尔技术制作显现型全息密码的装置	物理	刘 守, 张向苏, 赖虹凯
06	实用新型	分立电源式多功能离子色谱抑制柱	化学	胡荣宗, 翁玉华, 陈进春
07	实用新型	用于荧光分光光度计的低温罐样品池	化学	李耀群, 於立军
08	实用新型	红树植物种子保护罩	环科	卢昌义, 郑逢中
09	实用新型	霍尔随动位移传感器	机电	陈文蓼
10	实用新型	高选择性光纤气体传感器	机电	董小鹏
11	实用新型	全息图显示一体化装置	物理	刘 守, 张向苏, 刘 川
12	实用新型	彩虹全息图记录装置	物理	刘 守, 张向苏

厦门大学科技处